

ELEKTROLYSE ZERSETZUNGSSPANNUNG

WASSERSTOFF HERSTELLUNG

Experiment Elektrolyse

Aus der **Strom-Spannungs-Kurve** ist zu erkennen, dass erst ab einer bestimmten Spannung ein merklicher Strom fliesst, der dann kontinuierlich ansteigt.

Wie gross ist die Spannung, ab der im Elektrolyseur ein Strom fliesst?

Eine **geringere Spannung (V)** bewirkt **keinen Elektrolysestrom (A)**, d. h. es wird kein Wasserstoff an der Kathode und kein Sauerstoff an der Anode abgeschieden. (es fliesst z. B. kein Strom bei einem Volt)

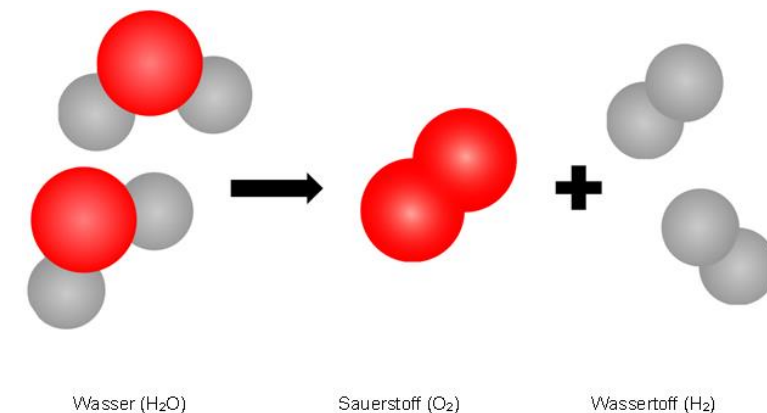
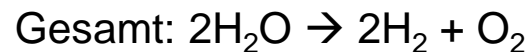
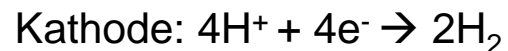
Die bei einer geringen Spannung entstehenden Gase werden von den Elektroden zunächst adsorbiert, es entsteht eine galvanische Zelle. Diese galvanische Zelle hat eine bestimmte Zellspannung (Polarisationsspannung), die einen Strom bewirkt. Dieser innere Strom wirkt dem Elektrolysestrom entgegen.

Erhöht man die äussere Spannung, wird mehr Gas adsorbiert. Ab einem bestimmten Punkt erreicht der Gasdruck an den Elektroden den Wert des äusseren Luftdrucks. An den Elektroden beginnen Gasblasen aufzusteigen. Eine weitere Steigerung der äusseren Spannung führt zu einer kontinuierlichen Gasentwicklung mit einem steilen exponentiellen Anstieg der Elektrolysestromstärke.

Die Mindestspannung, bei der die Zersetzung von Wasser beginnt, wird als Zersetzungsspannung bezeichnet. Sie ist theoretisch gleich der Zellspannung der galvanischen Zelle $H_2//H_2O//O_2$ unter Standardbedingungen.

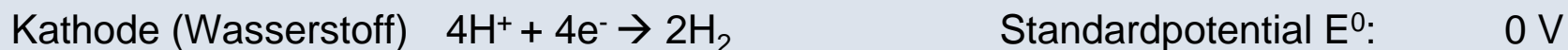
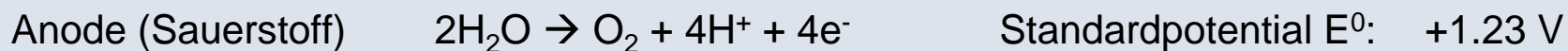
WASSERSTOFF HERSTELLUNG

Chemischer Prozess



Berechnung Zersetzungsspannung minimal (theoretisch)

(Hilfsmittel Tabelle Standardpotenziale)



$$\Delta E^0 = E^0 (\text{Kathode}) - E^0 (\text{Anode}) = 0,00 \text{ V} - 1,23 \text{ V} = - 1,23 \text{ V}$$

$\Delta E > 0 \text{ V}$, so liegt eine freiwillig ablaufende Redoxreaktion vor, also eine galvanische Zelle

$\Delta E < 0 \text{ V}$, so liegt eine erzwungene Redoxreaktion vor, also eine Elektrolyse-Zelle

WASSERSTOFF HERSTELLUNG

Experiment Elektrolyse

Es zeigt sich, dass die theoretisch ermittelte und die experimentelle Spannung differieren. Die Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden wird offensichtlich behindert. Man bezeichnet die Differenz aus theoretischer und experimentell bestimmter **Zersetzungsspannung** als **Überspannung**.

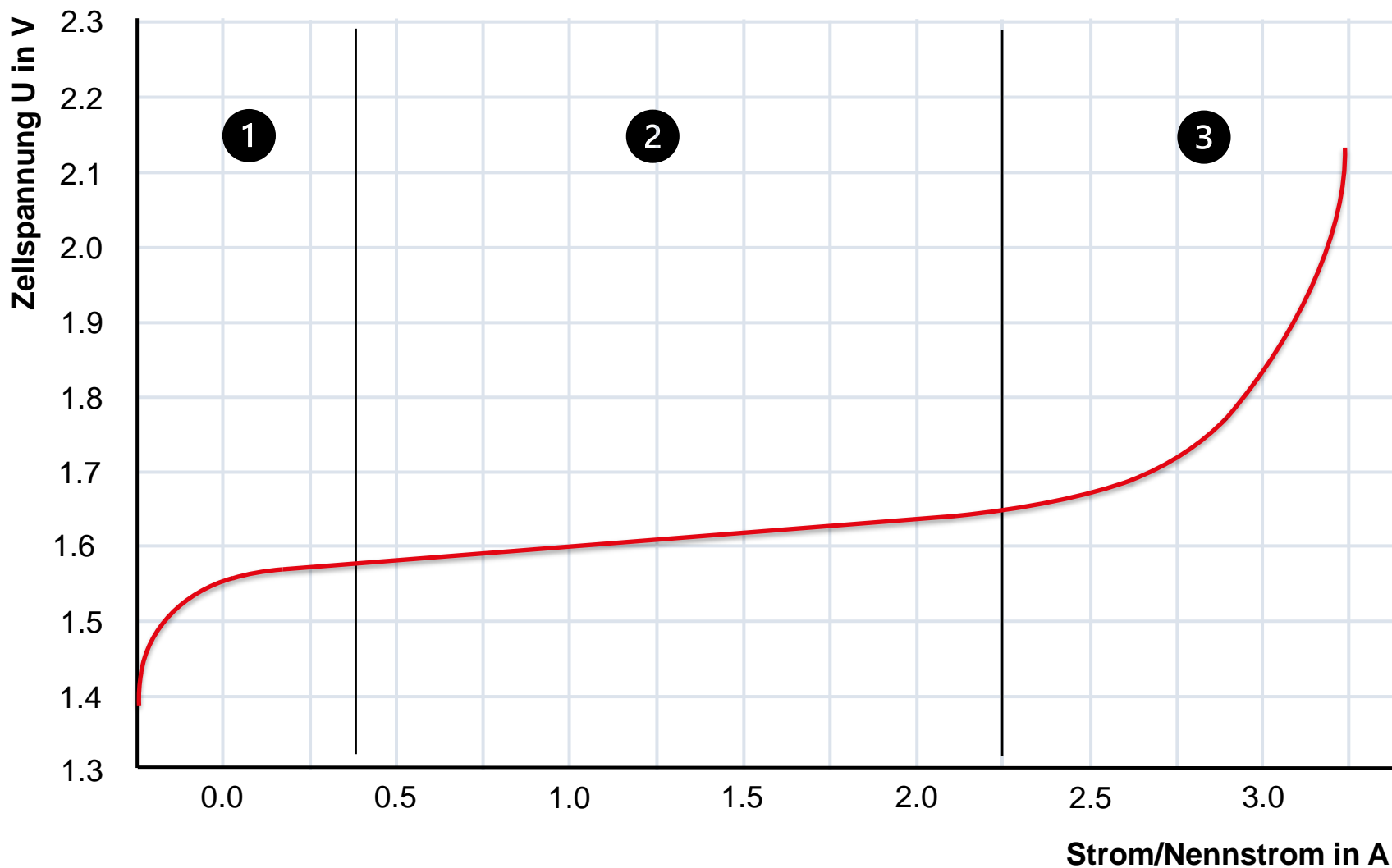
Die Überspannung ist abhängig von der Art des Elektrodenmaterials, von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, von der Art und Konzentration des Elektrolyten, sowie von der Stromdichte (Stromstärke pro Fläche) und der Temperatur.

Überspannungen sind gering bei Elektrodenreaktionen, die zur Abscheidung von Metallen führen, jedoch besonders gross, wenn Gase (H_2 , O_2 , CO_2) abgeschieden werden. Für die Praxis ist es das Ziel, die Überspannung möglichst gering zu halten. Wichtig hierfür ist vor allem ein sehr gutes, aktives Elektrodenmaterial und ein geeigneter Elektrolyt.

Der PEM-Elektrolyseur besitzt keinen flüssigen Elektrolyten. Die Elektrolytfunktion übernimmt eine spezielle protonenleitende Membran (PEM = Proton Exchange Membrane). In saurer Umgebung kommen als **Elektrodenkatalysatoren** nur Edelmetalle in Frage. Auf der **Sauerstoffseite** besitzt der PEM-Elektrolyseur eine spezielle **Ruthenium-Iridium-Legierung**, auf der **Wasserstoffseite Platin**. Beide Katalysatoren sind in nur geringen Mengen als kleine Teilchen direkt auf die Membran aufgebracht.

Der Strom wird durch Elektroden, die aus speziellen Edelstahlblechen bestehen, nach aussen geführt. Die katalytische Aktivität von Elektroden ist bei der Elektrolyse generell ein entscheidender Faktor für die Minimierung der Arbeitsspannung und damit für die Erhöhung des **Wirkungsgrades**.

ELEKTROLYSE – POLARISATIONSKURVE



Polarisationskurve/Zellspannung

Beispieldiagramm

- 1 Die *Aktivierungsüberspannung* beschreibt die nötige Energie, um die elektrochemische Reaktion zu starten, und wird vor allem durch die Trägheit der Reaktion an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt bestimmt.
- 2 Bei weiterem Anstieg der Stromdichte dominieren die *ohmschen Verluste*. Die Kurve zeichnet sich in dem Bereich durch einen linearen Verlauf aus.
- 3 Wenn das entstehende Gas nicht schnell genug abtransportiert werden kann, behindert es den Wassertransport und die elektrochemische Reaktion in diesem Bereich kann zum Erliegen kommen. (*Massentransportlimitierungen*)

